

## CATALYST FOR TRIMERIZING ETHYLENE AND TRIMERIZATION OF ETHYLENE IN PRESENCE OF THE SAME

Publication number: JP11092408

Publication date: 1999-04-06

Inventor: OGURI MOTOHIRO; MIMURA HIDEYUKI; AOYAMA TAKAMITSU; OKADA HISANORI; KOIE YASUYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- International: *B01J31/20; C07B61/00; C07C2/08; C07C2/26; C07C11/113; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07C11/113; B01J31/20; C07B61/00; C07C2/08; C07C2/26*

- European:

Application number: JP19970255370 19970919

Priority number(s): JP19970255370 19970919

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11092408

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject catalyst for efficiently and highly selectively producing 1-hexene useful as a raw material comonomer for linear low density polyethylene from ethylene by including a chromium compound, an alkyl metal compound and a specific electron donor.

SOLUTION: This catalyst comprises a neutral ligand or anionic sulfur ligand- containing chromium compound of the formula: CrAm [(m) is an integer of 1-6; A is carbon monoxide or the like], an alkyl compound of the formula: Rp MXq [(p) is 0<(p)<3, 0<=(q)<3, (p)+(q) is 1 to 3; M is lithium or the like; R is a 1-10C alkyl; X is H or the like], and one or more kinds of electron donors selected from ether compounds, ester compounds, imine compounds, isonitrile compounds, phosphine compounds, phosphine oxide compounds and phosphite compounds, and, if necessary, an aluminoxane having a hydrolysis ratio of <=0.7.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92408

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F 1
C 0 7 C 11/113		C 0 7 C 11/113
B 0 1 J 31/20		B 0 1 J 31/20
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00
C 0 7 C 2/08		C 0 7 C 2/08
2/26		2/26

審査請求 未請求 汎求項の数6 O.L. (全9頁)

(21)出願番号	特願平9-255370	(71)出願人 000003300 東ソ株式会社 山口県新温泉町市開成町4500番地
(22)出願日	平成9年(1997)9月19日	(72)発明者 小栗 宏宏 三重県四日市市別名6-7-8 (72)発明者 三村 美之 三重県四日市市別名3-5-1 (72)発明者 青山 隆充 三重県四日市市青葉町800-255 (72)発明者 冈田 久則 三重県四日市市垂坂町366-1 (72)発明者 銀江 孝之 三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54)【発明の名稱】 エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法

## (57)【要約】

【課題】 線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の原科モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よくかつ高選択性に得ることができ、しかも触媒調製操作や取扱いが容易なエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法を提供する。

【解決手段】 クロム化合物、アルキル金属化合物とエーテル化合物、エステル化合物、イミン化合物、イソニトリル化合物、ホスフィン化合物、ホスフィンオキシド化合物及びホスファイト化合物からなる群より選ばれた1種以上の電子供与体からなるエチレンの三量化触媒を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム化合物、アルキル金属化合物とエーテル化合物、エステル化合物、イミン化合物、イソニトリル化合物、ホスフィン化合物、ホスフィノキシド化合物及びホスファイト化合物からなる群より選ばれた1種以上の電子供与体からなるエチレンの三量化触媒。

【請求項2】クロム化合物が下記一般式(1)



(式中、 $r$ は1~6の整数である。また $A$ は一酸化炭素、アーレーン、アルケン、アルキル、塩素、イソニトリル、ホスフィン、ホスファイト、スルフィド、スルホキシド、オカルボキシレート基、ジオカルボキシレート基及びオアルコキシ基からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される中性配位子又はアニオン性イオウ配位子を含むするクロム化合物であることを特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項3】アルキル金属化合物が下記一般式(2)



(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1~3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボラン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルカリ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項4】請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒に、更に加水分解比0.7以下のアルミノキサンが含まれることを特徴とするエチレンの三量化触媒。

【請求項5】請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項6】エチレンの三量化触媒が光の照射を受けていることを特徴とする請求項5に記載のエチレンの三量化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン三量化触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よくかつ高選択性に得ることができ、しかも触媒調製操作や取扱いが容易なエチレンの三量化触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いることは公知である。例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、加水分解比0.8~1.1のポリ

ヒドロカルビルアルミニウムオキシド(以下、アルミニサンと称する)及びエーテル化合物、アミン化合物又はイソニトリル化合物等のドナー配位子からなる触媒系が開示されている。また、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ビロール含有化合物、金属アルキル及びハライドからなる触媒系が、また特開平9-20692号公報には、クロム塩と金属アミドの反応生成物、無機酸化物固体、アルミニサン及び電子供与体化合物からなる触媒系が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】クロム化合物を触媒として用いるエチレンの三量化方法においては、エチレンの三量化反応終了時に残クロム触媒の処理を必要とするが、触媒を構成するクロム化合物は構造によっては極めて毒性が強い化合物を作る。それ故、安全性の面から、クロム金属の使用量をできるだけ少なくする必要があるが、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、クロム当たりの活性が十分でなく、クロム化合物を大量に用いなければならないという問題があった。また、触媒活性発現のためには触媒構成成分の一つとして、加水分解比0.8~1.1のアルミニサンを用いることが必須である。しかし、アルミニサンは炭化水素溶媒中でアルキルアルミニウム化合物と水との反応により得られるが、加水分解比を0.8~1.1にコントロールすると、不均質な析出物が得られやすい等、一定の物性を有するアルミニサンを得ることは難しく、それ故に触媒活性の再現性がなかったり、またアルミニサンは不安定であることから保存安定性に乏しい等、触媒の再現性の点で問題があった。

【0004】また、特開平6-239920号公報に記載の方法は、クロム当たりの活性を改善して、クロム化合物の使用量を抑制している。しかしこの方法では、触媒調製操作が煩雑な上に、触媒の一成分であるビロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい等、取り扱いが難しく、工業的な触媒としてはまだ十分なものではなかった。また、特開平9-20692号公報に記載の方法は、触媒の一構成成分として無機酸化物固体を必須とするため、無機酸化物固体の焼成や乾燥等の触媒調製操作が煩雑になる上に、触媒はスラリー状になるため触媒液の取扱いや反応器への触媒の導入が難しいという問題があった。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は触媒調製操作や取扱いが容易な工業的に有利な触媒系を提供し、しかもLLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択性に得ができるエチレンの三量化方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため観察検討を行った結果、クロム化合

物、アルキル金属化合物及び特定の電子供与体からなる触媒に触媒調整操作や取扱いが容易であり、この触媒の存在下にエチレンの三量化反応を行なうと、非常に高い触媒活性と高選択性を示すことを見い出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物とエーテル化合物、エステル化合物、イミン化合物、イソニトリル化合物、ホスフィン化合物、ホスフィンオキシド化合物及びホスファイト化合物からなる群より選ばれた1種以上の電子供与体からなるエチレン三量化触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化法に関する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0008】本発明においては、クロム化合物が用いられる。このクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(1)

$C_r A_n$  (1)

(式中、mは1~6の整数である。またAは一酸化炭素、アーレーン、アルケン、アルキン、窒素、イソニトリル、ホスフィン、ホスファイト、スルフィド、スルホキシド、オカルボキシレート基、ジオカルボキシレート基及びオカルボキシ基からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される中性配位子又はアニオン性イオウ配位子を含有するクロム化合物が好適なものとして用いられる。

【0009】上記一般式(1)において、アーレーンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、イソアプロピルベンゼン、モーピルベンゼン、キシレン、ジイソアプロピルベンゼン、ジプチルベンゼン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、トリフェニルベンゼン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、テレフタル酸ジメチル、フルオロベンゼン、アニソール、フェニル酢酸エチル、スチレン、フェニルアセチレン、トリメチルシリルベンゼン、トリエキシシリルベンゼン、トリメチルゲルマニウムベンゼン、トリメチルタニルベンゼン、トリフェニルボラン、トリフェニルホスフィン、フェニルメチルスルフィド、ビフェニル、ジフェニルエタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルブタン、ジフェニルエチレン、ジフェニルブタジエン、ナフタレン、デトライドロナフタレン、ジドロナフタレン、アセナフチレン、アントラセン、ジドロアントラセン、フェナ NSレン、ジドロフェナ NSレン、インダン、インデン、フルオレン、ビレン、ベンゾオフエン、フラン又はオフエン等が挙げられる。また、アーレーンとして芳香族化合物を含むポリマーも含まれる。

【0010】アルケンとしては、特に限定するものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ベンテン、ヘキセン、ヘブテン、オクテン、ノネン、デセ

ン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ブタジエン、イソブレン、オクタジエン、シクロオクタジエン、オクタトリエン、シクロオクタトリエン又はシクロヘプタトリエン等が挙げられる。アルキンとしては、特に限定するものではないが、例えば、アセチレン、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン又はアセチレンジカルボン酸ジエチルエステル等が挙げられる。イソニトリルとしては、特に限定するものではないが、例えば、シクロヘキシリソニトリル又はシーブルソニトリル等が挙げられる。ホスファイトとしては、特に限定するものではないが、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロキシルホスフィン、トリフルオロホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン又はジメチルホスフィノエタン等が挙げられる。ホスファイトとしては、特に限定するものではないが、例えば、トリメチルホスファイト、トリブチルホスファイト又はトリフェニルホスファイト等が挙げられる。スルフィドとしては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド又はフェニルメチルスルフィド等が挙げられる。スルホキシドとしては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド又はジフェニルスルホキシド等が挙げられる。オカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、オカセテート基又はオベンゾエート基等が挙げられる。ジオカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジオアセテート基又はジオベンゾエート基等が挙げられる。オアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、オメタキシ基、オエトキシ基、オブロキシ基又はオフェノキシ基等が挙げられる。

【0011】上記一般式(1)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ヘキサカルボニルクロム(0)、ベンタカルボニル(トリフェニルホスフィン)クロム(0)、テトラカルボニルビス(エチレン)クロム(0)、トリカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トルエン)クロム(0)、トリカルボニル(イソアプロビルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(モーピルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(キシレン)クロム(0)、トリカルボニル(ジイソアプロビルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ジプチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(テトラメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリフェニルベンゼン)

クロム(0)、トリカルボニル(フェニルアセチレン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルシリルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリエチルオクタジエン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルゲルマニウムベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルスチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル[1,4-ビス(トリブチルスチル)ベンゼン]クロム(0)、トリカルボニル(トリフェニルボラノ)クロム(0)、トリカルボニル(トリフェニルホスフィド)クロム(0)、トリカルボニル(フェニルメルスルフィド)クロム(0)、トリカルボニル(ビフェニル)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルエタノ)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルプロパン)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルアブタン)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルエチレン)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルブタジエン)クロム(0)、トリカルボニル(ナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(テトラヒドロナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(ヒドロナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(セセチレン)クロム(0)、トリカルボニル(アントラセン)クロム(0)、トリカルボニル(ジドロアントラセン)クロム(0)、トリカルボニル(フェナンスン)クロム(0)、トリカルボニル(ジドロフェナンスレン)クロム(0)、トリカルボニル(インダン)クロム(0)、トリカルボニル(インデン)クロム(0)、トリカルボニル(フルオレン)クロム(0)、トリカルボニル(ビレン)クロム(0)、トリカルボニル(ベンゾチオフェン)クロム(0)、トリカルボニル(チオフェン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロヘptaトリエン)クロム(0)、トリカルボニルトリリス(トーブチルイソトリル)クロム(0)、トリカルボニルトリリス(トリフェニルホスファイト)クロム(0)、(エチレン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(エチレン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(ベンゼン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(ベンゼン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(ヘキセン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(ヘプタン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(オクタン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(ノネン)ジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、(デセン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロヘパンテン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロヘキセン)ジカルボニル(ベンゼン)

ン)クロム(0)、(シクロヘプタン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロオクタン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(ブタジエン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(イソブレン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(オクタジエン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロオクタジエン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(オクタリエン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロオクタリエン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(アセチレン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(フェニルアセチレン)ジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、(ジフェニルアセチレン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、ベンゼニトリルジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、シクロヘキシリソニトリルジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリフェニルホスフィンジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、トリメチルホスフィンジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、トリエチルホスフィンジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリブチルホスフィンジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、トリシクロヘキシリホスフィンジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、トリリオロホスフィンジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、トリリオロオホスフィンジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、ジメチルジフェニルスズフィスクランジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、トリメチルホスファイトジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、ジフェニルメチルホスファティジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、メチルジフェニルホスフィンジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、ジメチルホスフィスクランジカルボニル(トライメチルベンゼン)クロム(0)、トリメチルホスファイトジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、トリメチルベンゼン(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、テトラメチレンスルフィドジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、テトラメチレンスルホキシドジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、ジフェニルスルホキシドジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、[トリフェニルホスファティジカルボニルクロム(0)]ダイマー、ビス(ベンゼン)クロム(0)、ビス(エチルベンゼン)クロム(0)、ビス(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)等が挙げられる。

【0012】さらにクロム(II)トリス(チオアセテート)、クロム(II)トリス(チオベンゾエート)、クロム(II)トリス(2-エチルチオヘキサノエート)、クロム(II)トリス(チオアセテート)、クロム(II)トリス(チオベンゾエート)、クロム(II)トリス(2-エチルチオヘキサノエート)、クロム(II)トリス(ジチオアセテート)、クロム

(III)トリス(ジチオベンゾエート)、クロム(II)トリス(2-エチルジチオヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ジチオアセテート)、クロム(III)トリス(ジチオベンゾエート)、クロム(III)トリス(2-エチルジチオヘキサノエート)、クロム(III)トリス(チオメトキシド)、クロム(III)トリス(チオエトキシド)、クロム(III)トリス(チオブロキシド)、クロム(IV)テトラキス(チオメトキシド)、クロム(IV)テトラキス(チオエトキシド)、クロム(IV)テトラキス(チオブロキシド)、クロム(IV)テトラキス(チオフェノキシド)等が挙げられる。

【0013】前記のチオカルボキシレート基、ジチオカルボキシレート基又はチオアルコキシ基を有するクロム化合物は、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、クロム塩と下記一般式(3)

R<sup>1</sup>-S-M  
(3)

(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～10のアシル基又は炭素数1～10のチオアシル基を表し、Mは周期律表第1又是2族の金属性元素を表す)で示されるイオウ化合物との反応により合成できる。クロム塩としては、フッ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、塩化クロム(II)、塩化クロム(II)、臭化クロム(II)、臭化クロム(II)が挙げられ、なかでも塩化クロム(II)、塩化クロム(II)が好ましい。イオウ化合物としては、ナトリウムチオアセテート、カリウムチオベンゾエート、カルシウムチオベンゾエート、ナトリウムチオメトキシド、カリウムチオエトキシド、リチウムチオブロキシド、リチウムチオフェノキシド等が挙げられる。クロム塩と上記一般式(3)で示されるイオウ化合物との反応は、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のようなエーテル系溶媒中で行われる。反応温度は-78℃～60℃、好ましくは-20℃～40℃で、また反応時間は10分～48時、好ましくは30分～1時間で反応が行われ、クロム塩に対するイオウ化合物の比は1.5～3.5の範囲で行うことが好ましい。この反応により、金属性が酸化して反応系に析出するが、別途によりこの金属塩を除去する。その後、エーテル系溶媒を減圧下で除去して、得られた固体をベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素に溶解してチオカルボキシレート基、ジチオカルボキシレート基又はチオアルコキシ基を有するクロム化合物とする。

【0014】また上記のクロム化合物と電子受容体からなる錯体も好適に使用することができる。電子受容体と

しては、特に限定するものではないが、例えば、トリニトロベンゼン又はテラシアノエチレン等が挙げられる。従って、クロム化合物と電子受容体からなる錯体としては、例えば、トリカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリニトロベンゼン、トリカルボニル(トルエン)クロム(0)、トリニトロベンゼン、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリニトロベンゼン、トリカルボニル(ヘキサン)クロム(0)、テトラシアノエチレン、トリカルボニル(トルエン)クロム(0)、テトラシアノエチレン、トリカルボニル(キシレン)クロム(0)、テトラシアノエチレン、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、テトラシアノエチレン、トリカルボニル(アニソール)クロム(0)、テトラシアノエチレン等が挙げられる。

【0015】これらのうち触媒活性の面から、一酸化炭素を含有するクロム化合物又はチオアルコキシ基を有するクロム化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、ヘキサカルボニルクロム(0)、トリカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(テトラリン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロヘptaトリエン)クロム(0)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0016】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(2)

R<sub>p</sub>MX<sub>q</sub>  
(2)  
(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q≤3であつて、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0017】上記一般式(2)において、炭素数1～10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0018】なお、上記一般式(2)において、MがA<sub>1</sub>で、pとqがそれぞれ1.5のとき、A<sub>1</sub>R<sub>1.5</sub>X<sub>1.5</sub>

となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に  $A_1 R_3 X_2$  のスキニとして表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0019】上記一般式(2)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラム、トリエチルボラム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。

【0020】これらはアルキル金属化合物のうち入手の容易さ及び活性の面からアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらには好ましくはトリエチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は单独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0021】アルキル金属化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.1～10.000当量であり、好ましくは3～3.000当量、より好ましくは5～2,000当量である。

【0022】本発明においては、エーテル化合物、エステル化合物、イミン化合物、イソニトリル化合物、ホスフィン化合物、ホスフィンオキシド化合物及びホスマイト化合物からなる群より選ばれた1種以上の中電子供与体が用いられる。上記のエーテル化合物としては、エーテル基を含有する化合物であれば特に制限するものではないが、例えば、ジエチルエーテル、メチル一ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、ジエトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)エーテル、フラン、2-メチルフラン、3-メチルフラン等が挙げられる。エステル化合物としては、エスチル基を含有する化合物であれば特に制限するものではないが、例えば、酢酸エチ

ル、酢酸ブチル、安息香酸ブチル等が挙げられる。イソニトリル化合物としては、C=N結合を含有する化合物であれば特に制限するものではないが、例えば、ベンズアルデヒドチルイミン、ベンズアルデヒドフェニルイミン又はベンズアルデヒドベンジルイミン等が挙げられる。イソニトリル化合物としては、イソニトリル基を含有する化合物であれば特に制限するものではないが、例えば、t-ブチルイソニトリル、シクロヘキシルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィン化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスフィン等が挙げられ、ホスフィンオキシド化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド等が挙げられ、ホスマイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスマイト、トリトリルホスマイト、トリシクロヘキシルホスマイト、トリオクチルホスマイト、トリエチルホスマイト等が挙げられる。

【0023】これらのうち触媒活性や1-ヘキサン選択性の面から、エーテル化合物又はイソニトリル化合物が好ましく用いられ、より好ましくは1,2-ジメトキシエタン、シクロヘキシルイソニトリルが用いられる。また、上記電子供与体はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。またこの電子供与体の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.01～100.000当量であり、好ましくは0.05～10.000当量、より好ましくは0.1～2.000当量である。電子供与体の使用量がクロム化合物1モルに対して0.01当量未満の場合はポリエチレンが多量に副生する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して100.000当量を越える場合には触媒活性が増加せず経済的に対する好ましくない。

【0024】本発明のエチレンの三量化触媒は、前記のクロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、クロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体を前もって接触させて触媒を調製した後、エチレンと接触させて三量化反応を行ふ方法、三量化反応原料であるエチレンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体を接触させて触媒を調製し、接触と同時に三量化反応を開始する方法が挙げられる。具体的には、前者の場合は、(1)クロム化合物および電子供与体を含む溶液にアルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化合物及び電子供与体を含む溶液にクロム化合物を導入する、(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物及び電子供与体を導入する、(4)クロム化合物を含む溶液に電子供与体とアルキル金属化合物を導入する、といった方

法により触媒を調製することができる。又、後者の場合は、(1)クロム化合物、アルキル金属化合物、電子供与体及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物、電子供与体及びエチレンを導入する、(3)クロム化合物、電子供与体を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、(4)アルキル金属化合物及び電子供与体を含む溶液にクロム化合物及びエチレンを導入する、(5)クロム化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、電子供与体及びエチレンを導入する、という方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はない。

【0025】この触媒を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶液1リットルあたり、0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。またここで用いられる溶液としては、例えば、ブタン、ベンタン、ヘキサン、アブタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類及びベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。また反応生成物、例えば、1-ヘキサンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、触媒調製時のクロム化合物濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0026】また、クロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体を接触させる際の温度は-100～25°C、好ましくは0～200°Cである。接触時間は特に制限されず、0分～24時間、好ましくは0分～2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0027】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物とエーテル化合物、エスチル化合物、イミン化合物、イソニトリル化合物、ホスフィン化合物、ホスフィノキシド化合物及びホスファイト化合物からなる群より選ばれた1種以上の電子供与体からなる触媒系に、更に加水分解比0.7以下のアルミノキサンを添加し、エチレンの三量化触媒として供することが好ましい。加水分解比0.7以下のアルミノキサンの共存により触媒活性が向上する等の効果が認められる。

【0028】本発明において使用されるアルミノキサンとは、前記のアルキルアルミニウム化合物と水とを一定

範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物である。アルキルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムが挙げられ、なかでもトリイソブチルアルミニウムが好ましい。アルキルアルミニウム化合物を加水分解する方法については、特に制限するものではなく、公知の方法で合意である。例えば、(1)アルキルアルミニウム化合物そのまま、又は有機溶媒への希釈液に水を接触させる方法、(2)アルキルアルミニウム化合物と塩化マグネシウム、6水塩、硫酸鉄、7水塩、硫酸銅、5水塩等の金属性の結晶水と反応させる方法、等が挙げられる。具体的には、前記特開昭62-265237号公報や特開昭62-148491号公報に開示されている。又、前記のように積極的に加水分解を行うことなく、水を微量溶解している炭化水素等の有機溶媒とアルキルアルミニウム化合物を混合するだけも十分効果を発揮する。

【0029】加水分解を行う際の水に対するアルキルアルミニウム化合物のモル比(加水分解比)は、取扱い易さや触媒活性の面から、0.7以下、好ましくは0.5以下である。加水分解比が0.7より高い場合は、不均質な析出がでやすくなり、触媒活性の再生性の点で問題があり、またポリエチレンが多量に副生する等好ましくない。

【0030】加水分解比0.7以下のアルミノキサンの添加時期は、前記の触媒調製時に添加してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接添加してもよい。またこの加水分解比0.7以下のアルミノキサンの使用量は、クロム化合物1モルに対して0.01～5,000当量であり、好ましくは0.1～2,000当量、より好ましくは0.5～1,000当量である。

【0031】このようにして調製された触媒を用いてエチレンの三量化反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、三量化反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0032】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100～25°Cであるが、好ましくは0～200°Cである。反応圧力は、三量化反応系がエチレン雰囲気であれば、特に制限されないが、通常、绝対圧で0～3,000g/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0～300kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度と圧力に左右され、一概に決めるることはできないが、通常、5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧

力で封入して反応させてよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば空素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。

【0033】また、エチレンは十分に乾燥しておくことが望ましい。

【0034】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体からなる触媒に、更に光を照射し、エチレンの三量化反応が行なうことが望ましい。光の照射により触媒活性が大幅に向かう等の効果が認められる。

【0035】本発明において使用される光は、特に限定するものではないが、例えば、紫外光、可視光、赤外光が挙げられる。発光波長としては、0.2~2000nmの光が好ましく、より好ましくは200~700nmの光が用いられる。また、光の照度は特に制限されないが、光源から光を直射することが望ましい。

【0036】光の光源としては太陽光又は人工光源のいずれを用いても良いが、太陽光は照度が小さく、天候に影響され、夜間の使用ができないことから、人工光源が望ましい。人工光源としては、特に限定するものではないが、例えば、重水素ランプ、キセノンランプ、タンクステンランプ、白熱電球、ハロゲンランプ、低圧水銀ランプ、ホローカーボンドランプ、金属蒸気放電管、メタルハライドランプ、高圧ナトリウムランプ、クリアムランプ、水銀-タリウムランプ、水銀-鉛ランプ、H型放電管、キセノン-水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高压水銀ランプ、フラッシュランプ等が挙げられる。

【0037】光の照射時間は、特に制限するものではないが、クロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体からなる触媒系に照射してもよいし、またエチレン三量化反応系に直接照射してもよい。具体的には、前者の場合は、(1) クロム化合物を含む溶液に光を照射して、その後アルキル金属化合物及び電子供与体を導入してさらにエチレンと接触させてエチレン三量化反応を行う、(2) クロム化合物とアルキル金属化合物を含む溶液に光を照射して、その後電子供与体を導入してさらにエチレンと接触させてエチレン三量化反応を行う、(3) クロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体を含む溶液に光を照射して、その後エチレンと接触させてエチレン三量化反応を行う、といった方法により光を照射することができる。又、後者の場合は、(1) クロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体の存在下で光を照射しながらエチレン三量化反応を行う、(2) 光照射を行なったクロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体からなる触媒の存在下でさらに光を照射しながらエチレンの三量化反応を行う、という方法により光を照射することができる。なお、光の照射時間は特に制限はされない。

【0038】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。三量化反応終了後、反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は公知の體積処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

#### 【0039】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

内容積200mlのシュレンク管にトリカルボニル(1, 3, 5-トリメチルベンゼン)クロム(0)を5, 1mg、0. 125mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3. 2ml、5. 2mmol/リットルのシクロヘキシリソニトリル/シクロヘキサン溶液7. 7mlと乾燥したシクロヘキサン100mlを入れ、混合搅拌した。エチレン雰囲気下で、ウシオ電気製超高压水銀ランプ(500W)を用い、外部から光を10分間照射した。

【0040】温度計、触媒フィード管及び搅拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器に前述反応液を仕込んだ。

【0041】反応容器を80°Cに加熱し、搅拌速度を1, 000rpmに調節後、反応容器にエチレンを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を4. 0kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で5分反応を行なった。5分後、反応容器中に水を塗素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0042】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、液圧下で乾燥(1mmHg, 100°C)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0043】実施例2

シクロヘキシリソニトリルの代わりに、1, 2-ジメキシエタンを表1に示す仕込み量で用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0044】比較例1

シクロヘキシリソニトリルを用いなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示

す。

【0045】

【表1】

触媒系	実施例1	実施例2	比較例1
Cr 化合物 μmol	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> 20.0	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> 20.0	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> 20.0
アルキル金属化合物 μmol	i-Bu <sub>3</sub> Al 4.00	i-Bu <sub>3</sub> Al 4.00	i-Bu <sub>3</sub> Al 4.00
電子供与体 μmol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> 4.0	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> 1.0	—
反応条件			
反応温度 °C	80	80	80
エチレン圧 kPa, cm <sup>3</sup>	40	40	40
反応時間 分	5	5	5
結果			
触媒活性 kg-1-ヘキセン/g-Cr-端	28.9	21.5	31.5
液体 w t %	90.1	82.7	52.1
固体 (PE) w t %	9.9	17.3	47.9
液体中の w t %			
生成物分布			
C4	0.5	0.9	0.8
C6	92.5	91.5	92.1
C8	4.4	4.4	4.3
C10	1.2	1.5	1.3
C12	1.4	1.7	1.5
C6純度 w t %	99.3	99.5	99.3

(注) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>; i-Bu<sub>3</sub>Al(1,3,5-ヘキサントリメチルアルミニウム)  
C4: プリム、C6: ヘキサン、C8: オクタノン、C10: デカノン、C12: ドデカノン  
触媒: PE; ドリル油、C6純度(1-ヘキセン/2-ヘキセン)×100

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物及び電子供与体からなる触媒は、触媒調製操作や取り扱いが容易である。この触媒の存在下にエチレ

ンの三量化反応を行なうと、LLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを高い触媒活性でしかも高選択的に製造することができる。

【0047】